

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10120988 A**

(43) Date of publication of application: **12.05.98**

(51) Int. Cl

**C09J 7/00**  
**C08G 59/68**  
**C09J133/08**  
**C09J163/00**

(21) Application number: **08280774**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **23.10.96**

(72) Inventor: **FUKUI KOJI**

**(54) CURING TYPE ADHESIVE SHEET AND JOINING OF MEMBER**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curing type adhesive sheet having good tack and initial adhesive force at the ordinary temperature and exhibiting excellent adhesive force, heat resistance, durability, etc., after cured, to provide a method for joining members to each other with the adhesive sheet, and to provide the joined member.

**SOLUTION:** This curing type adhesive sheet capable of being cured by the addition of activation energy comprises a high mol.wt. polymer, an epoxy group-containing compound, and a compound for inducing the ring-opening reaction of epoxy groups. Therein, the

content of the epoxy groups in the curing type adhesive sheet is 0.0001-0.015mol/g, and the conversion of the epoxy groups is 0-30% just after the induction of the ring-opening reaction of the epoxy groups and 50-100% after left for 7 days from the time at 25°C.

**COPYRIGHT:** (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120988

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 9 J 7/00  
C 0 8 G 59/68  
C 0 9 J 133/08  
163/00

識別記号

F I  
C 0 9 J 7/00  
C 0 8 G 59/68  
C 0 9 J 133/08  
163/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-280774  
(22)出願日 平成 8 年(1996)10月23日

(71)出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号  
(72)発明者 福井 弘司  
京都市南区上鳥羽上調子町 2 - 2 積水化  
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 硬化型粘接着シート及び部材の接合方法

(57)【要約】

【課題】 常温において良好な粘着性（タック）や初期粘着力を有し、硬化後は優れた接着力、耐熱性、耐久性等を発揮する硬化型粘接着シート、及び、それを用いた部材の接合方法、並びに、粘着部材を提供することを課題とする。

【解決手段】 高分子量ポリマー、エポキシ基を有する化合物、及び、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、活性化エネルギーの付与により硬化し得る硬化型粘接着シートであって、該硬化型粘接着シート中におけるエポキシ基の含有量は、0.0001～0.015 mol/gであり、活性化エネルギーを付与して、前記エポキシ基の開環反応を誘発させた直後のエポキシ基の転化率は0～30%であり、上記開環反応を誘発させて25℃、7日間放置後は、エポキシ基の転化率が50～100%の範囲となることを特徴とする硬化型粘接着シート、及び、該硬化型粘接着シートを用いた部材の接合方法、並びに、粘着部材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子量ポリマー、エポキシ基を有する化合物、及び、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、活性化エネルギーの付与により硬化し得る硬化型粘接着シートであって、該硬化型粘接着シート中におけるエポキシ基の含有量は、 $0.0001 \sim 0.015 \text{ mol/g}$ であり、活性化エネルギーを付与して、前記エポキシ基の開環反応を誘発させた直後のエポキシ基の転化率は $0 \sim 30\%$ であり、上記開環反応を誘発させて $25^\circ\text{C}$ 、7日間放置後は、エポキシ基の転化率が $50 \sim 100\%$ の範囲となることを特徴とする硬化型粘接着シート。

【請求項2】 上記高分子量ポリマーが、アクリル系ポリマーであることを特徴とする請求項1記載の硬化型粘接着シート。

【請求項3】 上記アクリル系ポリマーが、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を、光ラジカル重合させて得られたものであることを特徴とする請求項2記載の硬化型粘接着シート。

【請求項4】 上記エポキシ基の開環反応を誘発する化合物が、オニウム塩触媒であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の硬化型粘接着シート。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前、又は、後に上記硬化型粘接着シートに、活性化エネルギーを付与して、エポキシ基を開環させる重合反応により上記硬化型粘接着シートを硬化せしめる工程を包含することを特徴とする部材の接合方法。

【請求項6】 上記活性化エネルギーが、 $360 \text{ nm}$ 未満の波長領域であって、光強度が $5 \text{ mW/cm}^2$ 以上の紫外線であることを特徴とする請求項5記載の部材の接合方法。

【請求項7】 基材の少なくとも一面に、請求項1～4のいずれかに記載の硬化型粘接着シートが積層されてなることを特徴とする粘着部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化型粘接着シート及びそれをを用いた部材の接合方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂系接着剤は、優れた接着強度、耐クリープ性、耐候性、耐水性、耐熱性、耐薬品性等を有すると共に、金属、プラスチック、ガラス等の広範囲にわたる材料の接着に適するため、自動車、電機、建築、土木、木工、一般用等、種々の分野で広く用いられている。

【0003】しかし、エポキシ樹脂系接着剤は、一般的に常温で液状であるため、塗布時に塗布ムラが生じたり、過剰塗布時の接着剤のハミ出しによる接合端部の美観の低下、硬化前には塗り重ねが困難である等、液状で

あることに伴う問題点がある。

【0004】上記問題点に対応するため、例えば、特開昭60-173076号公報では、エポキシ樹脂系接着剤をシート状やフィルム状に成形して用いることが提案されている。しかし、上記提案のような従来のシート状もしくはフィルム状エポキシ樹脂系接着剤は、一般的に常温で固形であるため、粘着性が乏しく初期粘着力に欠ける等、接合時の作業性が劣るという問題点や、初期粘着力に欠けるため、高温高压プレスを用いる等、過酷な接合方法を採らざるを得ず、高温高压等に対する耐性のない被着体や接合部材等には適用出来ないという問題点がある。

【0005】又、特開平2-272076号公報では、「アクリル酸エステルを主成分とする光重合性モノマーシラップ、光重合性基を含まないエポキシ樹脂、エポキシ樹脂用熱活性硬化剤、光開始剤及び光架橋剤の各特定量からなる感圧熱硬化性接着剤及びそれをを用いた感圧熱硬化性接着テープ」が提案されている。

【0006】しかし、上記提案による感圧熱硬化性接着テープは、エポキシ樹脂を硬化させるために加熱硬化を行う必要があり、プラスチック等の耐熱性に劣る被着体には適用し難いという問題点がある。

【0007】さらに、特表平5-506465号公報では、「(メタ)アクリレート、ビニルエステルのようなラジカル光重合成分、エポキシ化合物のようなカチオン光重合成分及び有機金属錯塩開始剤を含有してなる感圧接着剤及びそれをを用いた感圧接着テープ」が提案されている。

【0008】しかし、上記提案による感圧接着テープは、テープ状に成形された際には既にカチオン重合反応が完結しているため、基材貼付時にたとえ紫外線を照射したとしても、もはや接着硬化することなく、接着剤と呼ばれる程の接着強度は発現出来ないという問題点がある。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するため、常温において良好な粘着性（タック）や初期粘着力を有し、硬化後は優れた接着力、耐熱性、耐久性等を発揮する硬化型粘接着シート、及び、それをを用いた部材の接合方法、並びに、粘着部材を提供することを課題とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明（以下、「第1発明」と記す）による硬化型粘接着シートは、高分子量ポリマー、エポキシ基を有する化合物、及び、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、活性化エネルギーの付与により硬化し得る硬化型粘接着シートであって、該硬化型粘接着シート中におけるエポキシ基の含有量は、 $0.0001 \sim 0.015 \text{ mol/g}$ であり、活性化エネルギーを付与して、前記エポキシ基

の開環反応を誘発させた直後のエポキシ基の転化率は0～30%であり、上記開環反応を誘発させて25℃、7日間放置後は、エポキシ基の転化率が50～100%の範囲となることを特徴とする。

【0011】請求項2記載の発明（以下、「第2発明」と記す）による硬化型粘接着シートは、上記第1発明による硬化型粘接着シートにおいて、高分子量ポリマーが、アクリル系ポリマーであることを特徴とする。

【0012】請求項3記載の発明（以下、「第3発明」と記す）による硬化型粘接着シートは、上記第2発明による硬化型粘接着シートにおいて、アクリル系ポリマーが、アルリル系モノマーを含有する光重合性組成物を、光ラジカル重合させて得られたものであることを特徴とする。

【0013】請求項4記載の発明（以下、「第4発明」と記す）による硬化型粘接着シートは、上記第1発明、第2発明又は第3発明による硬化型粘接着シートにおいて、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物が、オニウム塩触媒であることを特徴とする。

【0014】又、請求項5記載の発明（以下、「第5発明」と記す）による部材の接合方法は、上記第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前、又は、後に上記硬化型粘接着シートに、活性化エネルギーを付与して、エポキシ基を開環させる重合反応により上記硬化型粘接着シートを硬化せしめる工程を包含することを特徴とする。

【0015】さらに、請求項6記載の発明（以下、「第6発明」と記す）による部材の接合方法は、上記第5発明による部材の接合方法において、活性化エネルギーが、360nm未満の波長領域であって、光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線であることを特徴とする。

【0016】請求項7記載の発明（以下、「第7発明」と記す）による粘着部材は、基材の少なくとも一面に、上記第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートが積層されてなることを特徴とする。

【0017】第1発明による硬化型粘接着シートに用いられる高分子量ポリマーは、エポキシ基を有する化合物との相溶性が良好であるものが好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシリコン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリイソブチレン等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられるが、なかでも後述する光ラジカル重合反応を利用出来ること、エポキシ基を有する化合物との相溶性が良好であること、粘接着シートとしての性能が優れていること等の点でアクリル系ポリマーの1種もしくは2種以上がより好適に用いられる。

【0018】上記高分子量ポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、重量平均分子量が20万～500万、より好ましくは60万～300万、であることが好ましい。高分子量ポリマーの重量平均分子量が20万未満であると、得られる硬化型粘接着シートの凝集力が不十分となって、被着体に貼り付けた時に凝集破壊による剥がれを生じ易くなり、逆に500万を超えると、高分子量ポリマーとエポキシ基を有する化合物からなる組成物の粘度が高くなって、シート状に成形するのが困難となる。

【0019】第1発明による硬化型粘接着シートに用いられるエポキシ基を有する化合物は、後述する光カチオン重合反応を利用出来るものであって、ビニル基等の光ラジカル重合性基を含有しないものが好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリジジルエステル型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコールエポキシ樹脂等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0020】第1発明においては、硬化型粘接着シート中における上記エポキシ基の含有量が0.0001～0.015mol/g、好ましくは0.001～0.01mol/g、より好ましくは0.0002～0.008mol/g、であることが必要である。

【0021】上記エポキシ基の含有量が0.0001mol/g未満であると、エポキシ基を有する化合物を完全に硬化させても、架橋度が不十分となって十分な接合強度を得られず、逆に0.015mol/gを超えると、エポキシ基を有する化合物の硬化速度が速くなり過ぎて、硬化型粘接着シートの粘着性や初期粘着力が乏しくなり、接合時の作業性が低下する。

【0022】尚、上記硬化型粘接着シート中におけるエポキシ基の含有量は、塩酸-ジオキサン法により、以下の如く求めた。

【0023】所定量の硬化型粘接着シートに対して、塩化水素ジオキサン溶液/エタノール=1/1（重量比）の混合溶液を加え、室温で5時間攪拌した後、未反応の塩化水素を水酸化カリウムで逆滴定を行い、次式によりエポキシ基含有量を求めた。

$$Z(\text{mol/g}) = (S_1 - S_2) \times C \times f / (W_s \times 1000)$$

Z (mol/g) : エポキシ基含有量

S<sub>1</sub> (mL) : 本試験に要した水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

S<sub>2</sub> (mL) : 空試験に要した水酸化カリウムのエタノール溶液の滴定量

C (mol/L) : 滴定に用いた水酸化カリウムのエタノール溶液の濃度

f : 滴定に用いた水酸化カリウムのエ

タノール溶液のファクター

Ws (g) : 滴定試料の採取量

但し、滴定試料中にカルボキシル基等の酸基が存在する場合には、予め酸基の含有量を求めておき、その値をZから減じた値をエポキシ基含有量とした。

【0024】第1発明による硬化型粘接着シートに用いられるエポキシ基の開環反応を誘発する化合物としては、特に限定されるものではないが、無機酸-塩基錯体、ルイス酸-塩基錯体等のように熱によりプロトンを発生して、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物；オニウム塩類や有機金属錯体類のように紫外線等の光によりエポキシ基の開環反応を誘発する化合物等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0025】上記オニウム塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0026】又、上記有機金属錯体類としては、特に限定されるものではないが、例えば、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール-アルミニウム錯体等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0027】第1発明による硬化型粘接着シートにおいては、活性化エネルギーを付与して、上記エポキシ基の開環反応を誘発させた直後のエポキシ基の転化率は0～30%、好ましくは0～20%、であり、上記開環反応を誘発させて25℃、7日間放置後は、エポキシ基の転化率が50～100%、好ましくは60～100%、より好ましくは70～100%、の範囲となる必要がある。

【0028】上記エポキシ基に活性化エネルギーを付与するための手段としては、特に限定されるものではないが、例えば、紫外線、電子線、X線、高周波、熱等が挙げられ、いずれも好適に用いられるが、なかでも被着体や接合部材等を劣化させることの少ない紫外線がより好適に用いられる。

【0029】上記エポキシ基の開環反応を誘発させた直後のエポキシ基の転化率が30%を超えると、得られる硬化型粘接着シートの粘着性や初期粘着力が乏しくなり、接合時の作業性が低下する。

【0030】又、上記エポキシ基の開環反応を誘発させて25℃、7日間放置後のエポキシ基の転化率が50%未満であると、硬化が不十分となって十分な接着強度を得られない。

【0031】尚、上記エポキシ基の転化率は、次式により求めた。

$$\text{Conv}(\%) = (Z_0 - Z_1) / Z_0 \times 100$$

Conv (%) : エポキシ基の転化率

Z<sub>0</sub> (mol/g) : 活性化エネルギーを付与する前の

硬化型粘接着シート中のエポキシ基含有量

Z<sub>1</sub> (mol/g) : 活性化エネルギーを付与した後のある時間における硬化型粘接着シート中のエポキシ基含有量

但し、Z<sub>0</sub>及びZ<sub>1</sub>は、前述した塩酸-ジオキサン法により求めた。

【0032】第1発明による硬化型粘接着シートには、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、耐熱性や高温での凝集力等を向上させるために、多官能アクリレート系モノマーや多官能ビニル系モノマー等の架橋性モノマーの1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0033】上記架橋性モノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。尚、本発明で言う「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」もしくは「メタアクリレート」を意味する。

【0034】又、第1発明による硬化型粘接着シートには、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、粘着性や接着力等を向上させるために、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、C5又はC9の石油系樹脂、クマロンインデン系樹脂等の粘着付与樹脂の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0035】特に、硬化型粘接着シートが適用される被着体がポリオレフィン類の場合には、強い接着力を発揮させることが出来るという点で、上記粘着付与樹脂のなかでもロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、石油系樹脂等がより好適に用いられる。

【0036】さらに、第1発明による硬化型粘接着シートには、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、シート状に成形する時の組成物の塗工性を向上させるために、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム等の増粘剤、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン等のチキソトロップ剤、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー等の増量剤等の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0037】さらに又、第1発明による硬化型粘接着シ

ートには、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、剪断接着力等を向上させるために、ガラスパルーン、アルミナパルーン、セラミックパルーン等の無機中空体、塩化ビニリデンパルーン、アクリルパルーン等の有機中空体、ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズ等の有機球状体、ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース等の単繊維等の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0038】第1発明による硬化型粘接着シートの作製方法は、特に限定されるものではないが、必須成分である高分子量ポリマー、エポキシ基を有する化合物、及び、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物と、必要に応じて含有させる他の成分とからなる硬化型粘接着組成物を、例えば、剥離紙上に塗工してシート化し、ノンサポートタイプの硬化型粘接着シートを得ても良い、又、支持体として各種基材を用い、その基材上に上記硬化型粘接着組成物を塗工してシート化し、サポートタイプの硬化型粘接着シートを得ても良い。

【0039】上記基材としては、粘着シート類の製造に一般的に使用されるもので良く、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等の合成樹脂フィルム、布、不織布、金属箔等が挙げられ、好適に用いられる。

【0040】又、硬化型粘接着組成物の塗工厚みは、特に限定されるものではなく、硬化型粘接着シートの用途や使用目的に応じて適宜設定されれば良く、特に限定されるものではないが、一般的には10～1000μmであることが好ましい。

【0041】次に、第2発明による硬化型粘接着シートは、上記第1発明による硬化型粘接着シートにおいて、高分子量ポリマーがアクリル系ポリマーであることを特徴とする。

【0042】上記アクリル系ポリマーとは、アルキル（メタ）アクリレートモノマーの単独重合体もしくは2種類以上のアルキル（メタ）アクリレートモノマーの共重合体、又は、アルキル（メタ）アクリレートモノマーと該アルキル（メタ）アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するビニル系モノマーとの共重合体等を意味し、アルキル（メタ）アクリレートモノマーと不飽和結合を有するビニル系モノマーとの共重合体の場合、共重合体中に占めるアルキル（メタ）アクリレートモノマーのユニットが20重量%以上であるものが好ましい。

【0043】上記アルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）ア

クリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられるが、なかでもアルキル基の炭素数が1～14であるアルキル（メタ）アクリレートモノマーの1種もしくは2種以上がより好適に用いられる。

【0044】又、上記アルキル（メタ）アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するビニル系モノマーとしては、特に限定されるものではないが、得られる硬化型粘接着シートの貯蔵安定性を阻害しない点で、エポキシ基を有する化合物とは非反応性であるものが好ましく、例えば、（メタ）アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、イソボルタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、N-アクリロイルモルフォリン、ベンジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルピペリジン等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0045】上記アクリル系ポリマーを得るための重合方法は、特別なものではなく、ラジカル重合法、アニオン重合法、配位重合法、光重合法等、従来公知の重合方法が好適に採用される。

【0046】又、上記アクリル系ポリマーの構造は、特に限定されるものではなく、単独重合体構造、ランダム共重合体構造、ブロック共重合体構造、交互共重合体構造、立体規則性構造、多分岐構造、星形構造、樹状構造、ラダー構造、環状構造、ヘリックス構造等のいずれの構造であっても良い。

【0047】さらに、上記アクリル系ポリマーは、エポキシ基を有する化合物との相溶性が良好であるものか、もしくは、エポキシ基を有する化合物と非相溶であってもマクロ相分離を起こさないものであることが好ましい。尚、上記マクロ相分離とは、アクリル系ポリマーとエポキシ基を有する化合物とが完全に相分離すること、即ち、アクリル系ポリマーとエポキシ基を有する化合物の一方もしくは両方が透明な状態で分離することを意味し、ミクロ相分離による単に白濁しただけの状態を意味するものではない。

【0048】さらに又、上記アクリル系ポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、重量平均分子量で20万～500万であることが好ましく、60万～300万であることがより好ましい。上記アクリル系ポリマーの重量平均分子量が20万未満であると、得られる硬化型粘接着シートの凝集力が不十分となって、貼付時に糸引きを生じて剥離しがちとなり、逆に500万を超えると、アクリル系ポリマー、エポキシ基を有する化合物、及び、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物からなる硬化型粘接着組成物の粘度が高くなり過ぎて、シー

ト状に成形するのが困難となる。

【0049】次に、第3発明による硬化型粘接着シートは、上記第2発明による硬化型粘接着シートにおいて、アクリル系ポリマーが、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を、光ラジカル重合させて得られたものであることを特徴とする。

【0050】上記光重合性組成物は、アクリル系モノマー及び光ラジカル重合開始剤を必須成分とし、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、アクリル系モノマーと共重合可能な不飽和結合を有するビニル系モノマー等が含有されてなる。

【0051】上記アクリル系モノマーとしては、特に限定されるものではないが、前記第2発明による硬化型粘接着シートの説明中で例示した各種アルキル（メタ）アクリレートモノマー等が挙げられ、それらの1種もしくは2種以上が好適に用いられるが、なかでもアルキル基の炭素数が1～14であるアルキル（メタ）アクリレートモノマーの1種もしくは2種以上がより好適に用いられる。

【0052】又、上記アルキル（メタ）アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するビニル系モノマーとしては、前記第2発明による硬化型粘接着シートの説明中で例示した各種ビニル系モノマー等が挙げられ、それらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0053】上記光ラジカル重合開始剤としては、360nm以上の波長領域の光により活性化されるものであって、後述するエポキシ基を開環させる光カチオン重合開始剤へのエネルギー移動を起こさない開裂型化合物が好ましく、特に限定されるものではないが、例えば、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール系化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；ビス-（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられるが、なかでも360nm以上の波長領域の光に対する吸光係数が高い点で、アシルフォスフィンオキシド、アシルフォスフォナート、ビス-（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等の1種もしくは2種以上がより好適に用いられる。

【0054】上記光重合性組成物中におけるアルキル（メタ）アクリレートモノマーの含有量は、特に限定されるものではないが、30～95重量%であることが好

ましく、40～60重量%であることがより好ましい。

【0055】上記アルキル（メタ）アクリレートモノマーの含有量が30重量%未満であると、得られるアクリル系ポリマーの常温における粘着性や初期粘着力が不十分となり、逆に95重量%を超えると、得られるアクリル系ポリマーの凝集力が低下する。

【0056】又、上記アルキル（メタ）アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有するビニル系モノマーを併用する場合、光重合性組成物中における上記ビニル系モノマーの含有量は、特に限定されるものではないが、2～40重量%であることが好ましく、20～30重量%であることがより好ましい。

【0057】上記ビニル系モノマーの含有量が2重量%未満であると、得られるアクリル系ポリマーの凝集力が不十分となり、逆に40重量%を超えると、得られるアクリル系ポリマーが硬くなって、常温における粘着性や初期粘着力が乏しくなる。

【0058】さらに、上記光重合性組成物中における光ラジカル重合開始剤の含有量は、特に限定されるものではないが、0.05～5重量%であることが好ましく、0.1～1重量%であることがより好ましい。

【0059】上記光ラジカル重合開始剤の含有量が0.05重量%未満であると、得られるアクリル系ポリマーの重合が十分に行われず、逆に5重量%を超えると、得られるアクリル系ポリマーの分子量が低くなって、耐熱性が不十分となる。

【0060】又、上記光重合性組成物中には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、前述したエポキシ基を有する化合物及び該エポキシ基の開環反応を誘発するための光カチオン重合開始剤が含有されていても良い。

【0061】上記光重合性組成物を光ラジカル重合させるためのトリガーとなる光照射に使用されるランプ類としては、特に限定されるものではないが、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられる。

【0062】第3発明において、上記光重合性組成物中にエポキシ基を有する化合物及び光カチオン重合開始剤が共存する場合には、上記ランプ類からの直接光は、360nm未満の光を多量に発光してエポキシ基を有する化合物の光カチオン重合反応を同時に起こし易くなるので、光重合性組成物の光ラジカル重合のみを起こさせるためには、360nm未満の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線が好ましく、該近紫外線を得る方法としては、カットフィルターを上記ランプ類と併用すること等が挙げられる。但し、420nm領域に最大発光波長を有する蛍光灯を使用する場合には、360nm未満の波長領域の光を実質的に含まないので、カットフィルターを併用する必要はない。

【0063】上記近紫外線における照射光の上限波長は、特に限定されるものではないが、一般的には450nm程度であり、例えば、光ラジカル重合開始剤として、アシルフォスホン系光ラジカル重合開始剤を使用する場合には、400nm近辺の波長光によっても十分に重合が行われる。

【0064】又、上記近紫外線の光強度は、特に限定されるものではないが、360～450nmの波長領域の光強度が0.05～20mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。上記光強度が0.05mW/cm<sup>2</sup>未満であると、重合が十分に進行せず重合時間が長くなり、逆に20mW/cm<sup>2</sup>を超えると、エポキシ基を有する化合物と光カチオン重合開始剤が共存する場合、光カチオン重合を起こし易くなる。

【0065】上記光ラジカル重合過程においては、空気中の酸素及び光重合性組成物中に溶存する酸素によりラジカル重合反応が阻害されるので、酸素の反応阻害を除去し得る方法で光照射を行うことが好ましい。このような方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、PETフィルムやテフロンフィルム等により光重合性組成物を覆い、上記フィルムを透して光照射する方法、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガスによって酸素を置換した光透過性の窓を有するイナートゾーンの中で重合させる方法等が挙げられる。

【0066】上記イナートゾーンの中で重合させる方法において、光重合性組成物の重合を転化率が99.7%以上になるまで十分に完結させるためには、イナートゾーン中の酸素濃度が5000ppm以下であることが好ましい。又、光重合性組成物を光重合させて得られるアクリル系ポリマーの分子量は、イナートゾーン中の酸素濃度の増加と共に低下するので、完全にイナートな条件での重合の場合と同程度の分子量とするためには、イナートゾーン中の酸素濃度が1000ppm以下であることがより好ましい。さらに、光重合性組成物の表層部分は内層部分よりも酸素による阻害を受け易いので、表層部に内層部と同程度の凝集力を付与するためには、イナートゾーン中の酸素濃度が300ppm以下であることが特に好ましい。

【0067】次に、第4発明による硬化型粘接着シートは、上述した第1発明、第2発明又は第3発明による硬化型粘接着シートにおいて、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物がオニウム塩触媒であることを特徴とする。

【0068】上記オニウム塩触媒としては、特に限定されるものではないが、360nm以上の波長領域の光に不活性であり、且つ、360nm未満の波長領域の光に活性で、熱反応性がないという点で、芳香族オニウム塩類が好適に用いられる。

【0069】上記芳香族オニウム塩類としては、特に限定されるものではないが、例えば、芳香族ジアゾニウム

塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0070】上記芳香族オニウム塩類の具体例としては、商品名「オプトマーSP-150」（旭電化工業社製）、商品名「オプトマーSP-170」（旭電化工業社製）、商品名「UVE-1014」（ゼネラルエレクトロニクス社製）、商品名「CD-1012」（サートマー社製）等の市販品が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0071】上記光カチオン重合開始剤を活性化するための光照射に使用されるランプ類としては、特に限定されるものではないが、通常、300～360nmの波長領域に発光分布を有するものが好ましく、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられ、好適に用いられる。

【0072】上記光照射を行う場合、硬化型粘接着シートの表層のみの硬化を防ぎ、内部まで均一に硬化させるためには、300nm以下の波長領域の光をカットして光照射を行うことが好ましい。

【0073】又、上記光カチオン重合過程においては、酸素による重合阻害はないが、カチオン活性の湿度による失活を防ぐために、照射雰囲気の湿度を出来るだけ低減しておくことが好ましい。

【0074】第4発明による硬化型粘接着シートには、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、熱によりプロトンが発生する化合物、例えば、無機酸一塩基錯体、ルイス酸一塩基錯体等の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0075】硬化型粘接着シート中に上記熱によりプロトンが発生する化合物を含有させることにより、光エネルギーのみならず、光エネルギーと熱エネルギーを併用してエポキシ基を有する化合物を硬化させることが可能となる。

【0076】次に、第5発明による部材の接合方法は、上述した第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートを介して被着体に接合部材を貼り合わせる前、又は、後に上記硬化型粘接着シートに、活性化エネルギーを付与して、エポキシ基を開環させる重合反応により上記硬化型粘接着シートを硬化せしめる工程を包含することを特徴とする。

【0077】上記接合方法は、第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートを介して被着体と接合部材を接合するにあたり、接合前もしくは接合後に、上記硬化型粘接着シートに前述した紫外線、電子線、X線、高周波、熱等による活性化エネルギーを付与して、硬化型粘接着シート中に含まれているエポキシ基を有する化合物中のエポキシ基を開環させ重合反応させること



により、硬化型粘接着シートを硬化せしめる工程を包含する。

【0078】上記接合方法において、硬化型粘接着シートに活性化エネルギーを付与してエポキシ基を開環させる重合反応させる工程を被着体と接合部材の接合前に行っても、第1発明による硬化型粘接着シートの説明中で述べた如く、開環反応を誘発させた直後のエポキシ基の転化率は0～30%の範囲に抑えられているので、硬化型粘接着シートは良好な粘着性や初期粘着力を有しており、何らの支障なく接合作業を行うことが出来る。

【0079】又、活性化エネルギーによりエポキシ基を開環させる工程を上記の如く被着体と接合部材の接合前に行っても、あるいは、接合後に行っても、いずれの場合でもエポキシ基を有する化合物の重合反応は常温において時間とともに進行し、第1発明による硬化型粘接着シートの説明中で述べた如く、開環反応を誘発させて25℃、7日間放置後は、エポキシ基の転化率が50～100%の範囲となるので、最終的には優れた接着力、耐熱性、耐久性等を有する接合物を得ることが出来る。

【0080】次に、第6発明による部材の接合方法は、上記第5発明による部材の接合方法において、活性化エネルギーが、360nm未満の波長領域であって、光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線であることを特徴とする。

【0081】硬化型粘接着シート中に含まれているエポキシ基を有する化合物の光カチオン重合反応を十分に進行させるためには、360nm未満の波長領域で、光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上であることが必要であり、なかでも10～300mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、10～100mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。上記光強度が5mW/cm<sup>2</sup>未満であると、光カチオン重合反応が進行し難くなる。

【0082】上記光カチオン重合反応を行わせるための光照射に使用されるランプ類としては、第4発明による硬化型粘接着シートの説明中で例示した各種ランプ類が好適に用いられる。

【0083】次に、第7発明による粘着部材は、基材の少なくとも一面に、前述した第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートが積層されてなることを特徴とする。

【0084】第7発明による粘着部材に用いられる基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、レーヨン系、セルロース系等の不織布類；ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、セロハン等のフィルムもしくはシート類；ポリエチレンフォーム、ウレタンフォーム、クロロプレネフォーム、塩化ビニルフォーム等の発泡体類；ポリスチレン、ABS、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート等の樹脂板類；鋼、ステンレス、銅、アルミニウム等の金属シートもしくは板類；ガラ

ス；木材；紙；布等が挙げられ、好適に用いられる。

又、上記基材の形状は、フィルム状、シート状、発泡体状、板状等に限定されるものではなく、角柱状、棒状、球状、非球面表面を有する形状等であっても良い。

【0085】上記基材の少なくとも一面に硬化型粘接着シートを積層する方法は、特別なものではなく、ラミネーター、ロール、プレス等従来公知の装置を用い、常法により行えば良い。

【0086】又、第7発明による粘着部材の形状は、特に限定されるものではないが、両面粘着テープを含むテープ状もしくはシート状であることが好ましい。

【0087】（作用）第1発明による硬化型粘接着シートは、高分子量ポリマー、エポキシ基を有する化合物、及び、エポキシ基の開環反応を誘発する化合物を含み、活性化エネルギーの付与により硬化し得る硬化型粘接着シートであって、該硬化型粘接着シートは特定量のエポキシ基を含有し、且つ、活性化エネルギーを付与して、エポキシ基の開環反応を誘発させた直後及び25℃、7日間放置後のエポキシ基の転化率がそれぞれ特定の範囲にあるので、良好な粘着性や初期粘着力を有すると共に、硬化後は優れた接着力、耐熱性、耐久性等を発揮する。

【0088】又、第2発明による硬化型粘接着シートは、上記第1発明による硬化型粘接着シートにおいて、高分子量ポリマーとしてアクリル系ポリマーを用いるので、より良好な粘着性や初期粘着力を有すると共に、硬化後は一段と優れた接着力、耐熱性、耐久性等を発揮する。

【0089】さらに、第3発明による硬化型粘接着シートは、上記第2発明による硬化型粘接着シートにおいて、アクリル系モノマーを含有する光重合性組成物を光ラジカル重合させて得られるアクリル系ポリマーを用いるので、熱エネルギーを用いることなく、光エネルギーのみでアクリル系ポリマー（高分子量ポリマー）を簡便に得ることが出来る。

【0090】さらに又、第4発明による硬化型粘接着シートは、上記第1発明、第2発明又は第3発明による硬化型粘接着シートにおいて、エポキシ基を開環させるオニウム塩触媒が含有されているので、高熱や高圧を必要とせず、光エネルギーのみで硬化型粘接着シートを硬化させることが出来る。従って、上記硬化型粘接着シートは、耐熱性や耐圧性等の乏しい被着体や接合部材等の接合にも好適に用いることが出来る。

【0091】次に、第5発明による部材の接合方法は、上述した第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートを介して被着体と接合部材を接合するにあたり、接合前もしくは接合後に、硬化型粘接着シートに活性化エネルギーを付与してエポキシ基を開環させる重合反応により、硬化型粘接着シートを硬化せしめる工程を包含するので、接合工程の制約が少なく作業性良く接合

を行うことが出来る。又、上記接合方法によって接合された接合物は接着力、耐熱性、耐久性等に優れる。

【0092】又、第6発明による部材の接合方法は、上記第5発明による部材の接合方法において、活性化エネルギーとして、360nm未満の波長領域であって、光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上の紫外線を用いるので、高熱や高圧を必要とせず、耐熱性や耐圧性等の乏しい被着体や接合部材の接合も簡便に行うことが出来る。又、上記接合方法によって接合された接合物は接着力、耐熱性、耐久性等に優れる。

【0093】さらに、第7発明による粘着部材は、基材の少なくとも一面に、第1発明～第4発明のいずれかによる硬化型粘接着シートが予め積層されてなるので、作業性良く接合を行うことが出来ると共に、得られる接合物は接着力、耐熱性、耐久性等に優れる。

#### 【0094】

【発明の実施の形態】本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0095】（実施例1）攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備えた4リットルのセパラブルフラスコ中に、2-エチルヘキシルアクリレート36g、N-ビニルピロリドン84g及び酢酸エチル98gを仕込み、モノマー混合溶液を窒素ガスを用いて20分間バブリングして溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコの系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら還流に達するまで昇温した。次いで、重合開始剤として1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン0.024gを1gの酢酸エチルで希釈した溶液を重合系に投入した。1時間後、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン0.036gを1gの酢酸エチルで希釈した溶液を重合系に投入した。さらに、重合開始後、2時間、3時間及び4時間後、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド0.048g、0.12g及び0.36gを1gの酢酸エチルで希釈した溶液を重合系にそれぞれ投入した。最初の重合開始剤投入から7時間後に重量平均分子量約50万のアクリル系ポリマーを得た。次に、重合系を室温まで冷却した後、エポキシ樹脂（商品名「エピコート828」、油化シェルエポキシ社製）36g及び光カチオン重合開始剤（商品名「オプトマーSP-170」、旭電化工業社製）0.5gを投入し、均一に攪拌混合して硬化型粘接着組成物を得た。

【0096】上記で得られた硬化型粘接着組成物を離型処理したPETフィルム上に塗工厚みが300μm(dry)となるように塗工した後、100℃の乾燥機中で2分間乾燥して硬化型粘接着シートを得た。得られた硬化型粘接着シート中のエポキシ基の含有量は0.0015mol/gであった。又、300～360nmの波長

領域で光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上である光を硬化型粘接着シートに照射した直後のエポキシ基の転化率は10%であり、照射後、25℃で7日間放置した後のエポキシ基の転化率は75%であった。

【0097】又、上記で得られた硬化型粘接着シートの常温T剥離力、常温剪断力及び初期粘着力をJIS Z-0237「粘着テープ・粘着シート試験方法」に準拠して測定したところ、常温T剥離力は0.5kg/cm、常温剪断力は4kg/cm<sup>2</sup>、初期粘着力は300gfであった。

【0098】さらに、上記で得られた硬化型粘接着シートに300～360nmの波長領域で光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上である光を照射して被着体を貼合わせ、貼合わせ直後と25℃で7日間放置後の常温T剥離力及び常温剪断力をJIS Z-0237に準拠して測定した。貼合わせ直後の常温T剥離力は0.6kg/cm、常温剪断力は4.5kg/cm<sup>2</sup>であり、25℃で7日間放置後の常温T剥離力は1kg/cm、常温剪断力は10kg/cm<sup>2</sup>であった。又、貼合わせ前の初期粘着力は400gfであった。

【0099】（実施例2）2リットルのセパラブルフラスコ内で、2-エチルヘキシルアクリレート70g、N-ビニルピロリドン30g、エポキシ樹脂「エピコート828」30g、光ラジカル重合開始剤としてビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド0.05g及び光カチオン重合開始剤として「オプトマーSP-170」0.5gを均一に攪拌混合して光重合性組成物を得た。

【0100】上記で得られた光重合性組成物を離型処理したPETフィルムに塗工厚みが300μm(dry)となるように塗工した後、塗工面を離型処理したPETフィルムで被覆して積層体とした。次いで、400nmに最大発光波長を有する蛍光灯を使用し、360nm以下の波長領域の光を実質的に含まない近紫外線を光強度が1mW/cm<sup>2</sup>となるようにして、上記積層体に5分間照射して硬化型粘接着シートを得た。得られた硬化型粘接着シート中のエポキシ基の含有量は0.0015mol/gであった。次いで、上記で得られた硬化型粘接着シートに対し、300～360nmの波長領域で光強度が5mW/cm<sup>2</sup>以上である光を照射した。照射直後のエポキシ基の転化率は10%であり、照射後、25℃で7日間放置した後のエポキシ基の転化率は75%であった。

【0101】又、上記で得られた硬化型粘接着シートの常温T剥離力、常温剪断力及び初期粘着力を実施例1と同様にして測定したところ、常温T剥離力は0.6kg/cm、常温剪断力は4.3kg/cm<sup>2</sup>、初期粘着力は350gfであった。

【0102】さらに、上記で得られた硬化型粘接着シートを用い、実施例1と同様にして被着体を貼合わせ、貼

合わせ直後と25℃で7日間放置後の常温T剥離力及び常温剪断力を実施例1と同様にして測定した。貼合わせ直後の常温T剥離力は0.8kg/cm、常温剪断力は5kg/cm<sup>2</sup>であり、25℃で7日間放置後の常温T剥離力は1.8kg/cm、常温剪断力は13kg/cm<sup>2</sup>であった。又、貼合わせ前の初期粘着力は400gfであった。

【0103】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による硬化型粘接着シートは、常温において良好な粘着性や初期粘着力を有し、且つ、硬化後は優れた接着力、耐熱性、耐久性等を発揮するので、各種被着体や接合部材等の接合に作業性良く好適に用いられる。又、高熱や高圧を必要とせず、光エネルギーのみによっても硬化し得るので、耐熱性や耐圧性等の乏しい被着体や接合部材等の接合にも \*

\* 好適に用いられる。

【0104】又、本発明の部材の接合方法によれば、接合工程の制約が少なく作業性良く各種被着体や接合部材等の接合を行うことが出来ると共に、高熱や高圧を用いることなく、光エネルギーのみによる接合も可能であるので、耐熱性や耐圧性等の乏しい被着体や接合部材等の接合も簡便に行うことが出来る。

10 【0105】さらに、本発明による硬化型粘接着シートを用い、本発明の部材の接合方法により得られる接合物は、接着力、耐熱性、耐久性等に優れ、各種用途に好適に用いられる。

【0106】さらに又、本発明による粘着部材は、作業性良く各種部材を接合出来ると共に、得られる接合物は、接着力、耐熱性、耐久性等に優れ、各種用途に好適に用いられる。